

Impact of shifting HO₂/RO₂ regime on α-pinene photooxidation products and their contribution to Secondary Organic Aerosol formation

¹V. Geretti, ²Y. Baker, ²S. Kang, ³T. Bannan, ³A. Voliotis, ²S. Zorn, ¹E. Tsiligiannis, ¹M. Priestley, ²T. Mentel, ³G. McFiggans, ¹C. Wu, and ¹M. Hallquist.

¹ University of Gothenburg, Gothenburg, 405 30, Sweden

² Institute for Energy and Climate Research, IEK-8 Troposphere, Forschungszentrum Juelich GmbH, Juelich, 52428, Germany

³ University of Manchester, Oxford Road, Manchester, M13 9PL, UK

Contact: veronica.geretti@gu.se



UNIVERSITY OF
GOTHENBURG

Composti Organici Volatili e Aerosol Organici Secondari

α -pinene:

COV, 50% delle emissioni globali di monoterpeni.
Contribuisce significativamente alla formazione di SOA.

SOA:

Particelle liquide o solide create in atmosfera dall'ossidazione dei COVs.
Frazione sostanziale del particolato sottile.

- Influenzano il bilancio radiativo globale con effetti incerti sul clima
- Diminuiscono la qualità dell'aria
- Nocivi per la salute

Composti Organici Volatili e Aerosol Organici Secondari

?

α -pinene:

COV, 50% delle emissioni globali di monoterpeni. Contribuisce significativamente alla formazione di SOA.

Vaste incertezze nella predizione e stima dei SOA

SOA:

Particelle liquide o solide create in atmosfera dall'ossidazione dei COVs. Frazione sostanziale del particolato sottile.

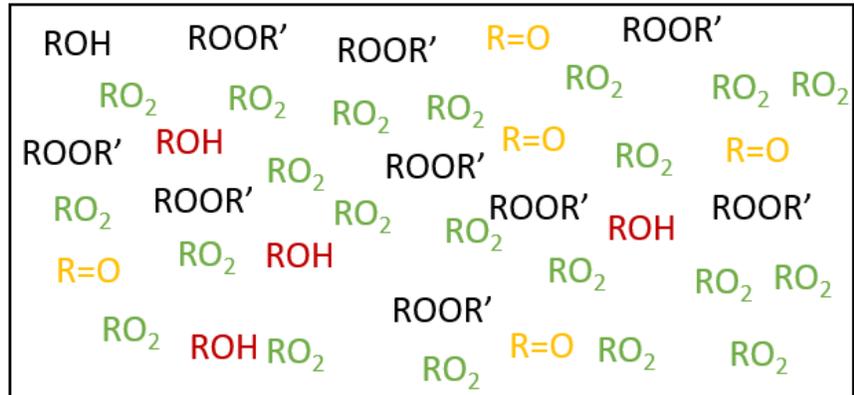
Vasta diversità nei precursori dei SOA

Complessi meccanismi di formazione

Molecole a bassa volatilità (HOMs, ELVOCs) difficili da modellare e contribuiscono significativamente alla formazione dei SOA

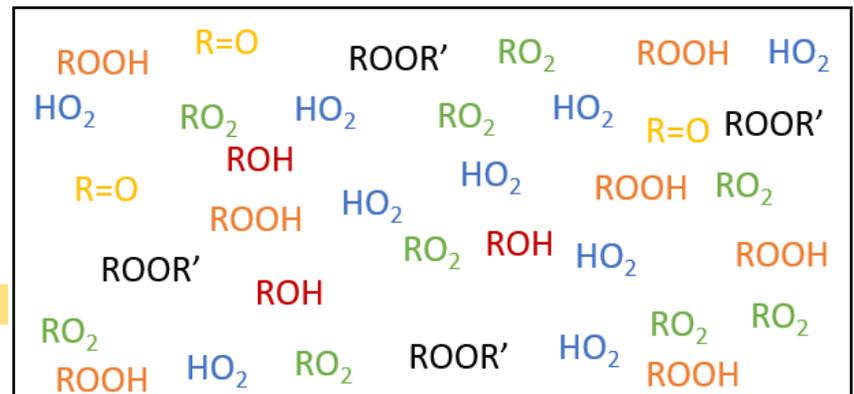
Camere di ossidazione per capire la formazione di SOA dall' α -pinene

Low HO_2/RO_2 ratio



- La maggior parte degli studi
- Dominanza di RO_2
- Mancanza di HO_2 , $\text{HO}_2/\text{RO}_2 > 1$ in atmosfera
- Favorita formazione di prodotti di accrescimento → bassa volatilità

High HO_2/RO_2 ratio



- Condizioni più simili all'atmosfera
- Rapporto HO_2/RO_2 più elevato
- Diminished path to low volatile compounds

SOA constituents and yield?

α -pinene OH oxidation in low and high HO_2/RO_2

- SAPHIR* continuously stirred tank reactor

low HO_2/RO_2 ratio
(1:100)



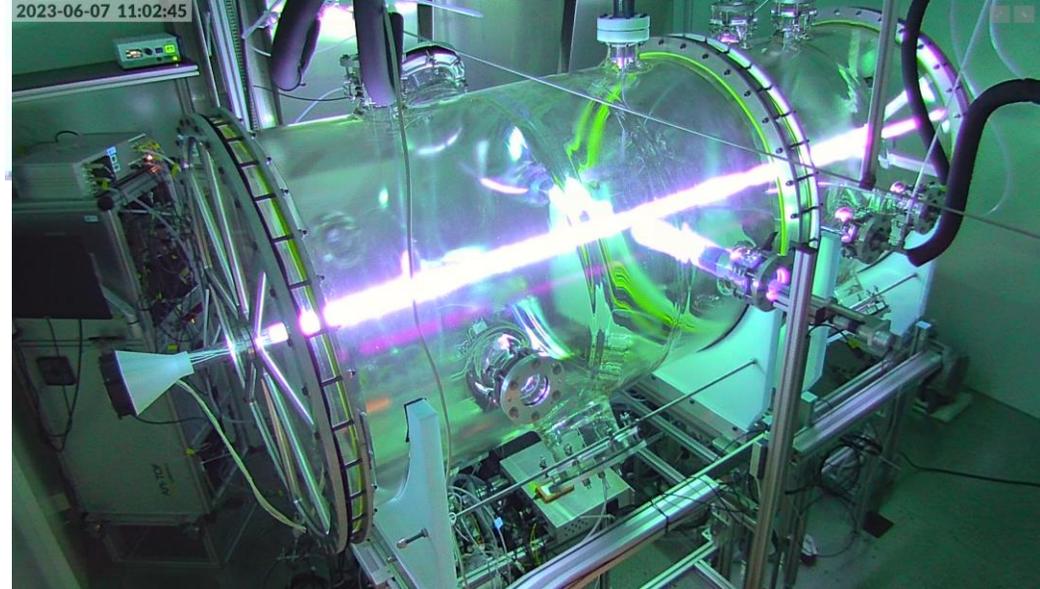
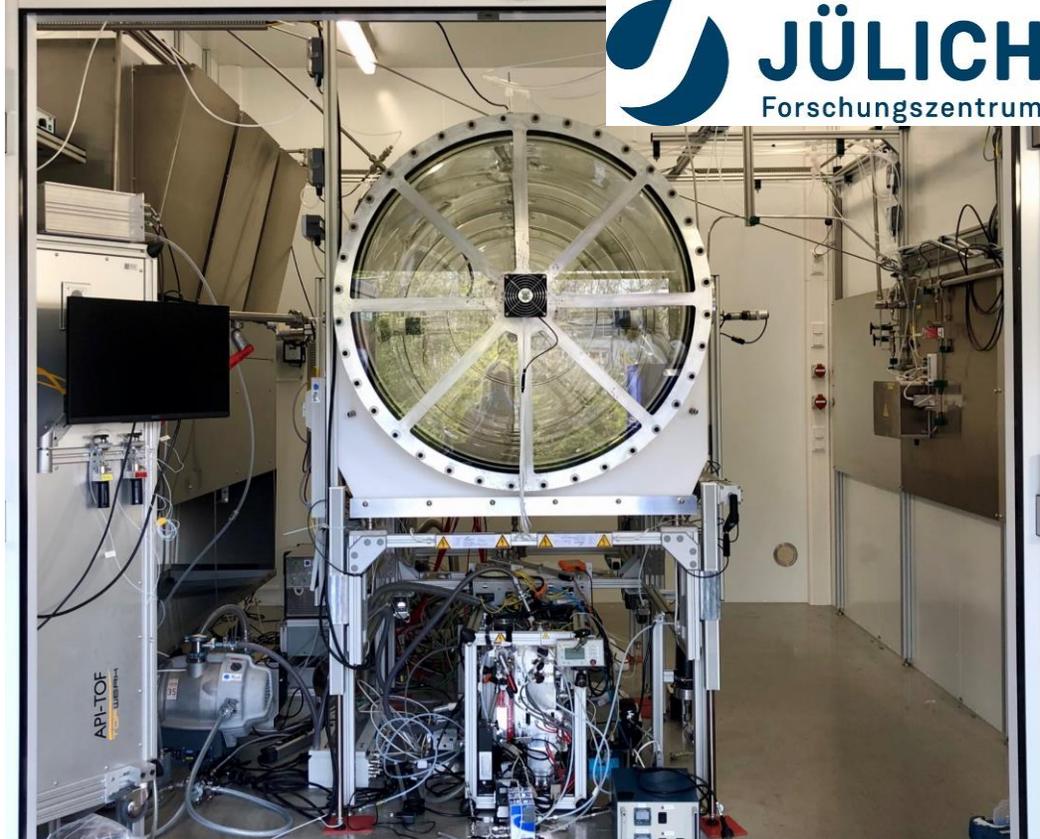
high HO_2/RO_2 ratio
(1:1)



Aggiunta di aerosol seeds = condensation sink.

Novel concept: concentrazione degli OH mantenuta costante per avere la stessa reattività del α -pinene⁵.

- Steady-state conditions
- 50% RH, 20°C
- 10 ppb α -pinene
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ seed particles



METHODS

- Filter Inlet for Gases and AEROSols – CIMS^{3*}
 - Simultaneous measurement of gas and particle phase – molecular composition
 - **Iodide** ionization reagent
 - Detection of mainly semi-volatile VOCs (SVOCs)
 - Particle phase: in presenza di seeds
- Multi-scheme Ionization Inlet– CIMS*
 - Gas phase measurements – molecular composition
 - **Nitrate** ionization reagent
 - Detection of Highly Oxidized Molecules (HOMs)
 - Gas-phase in assenza e in presenza di seeds → condensation sink

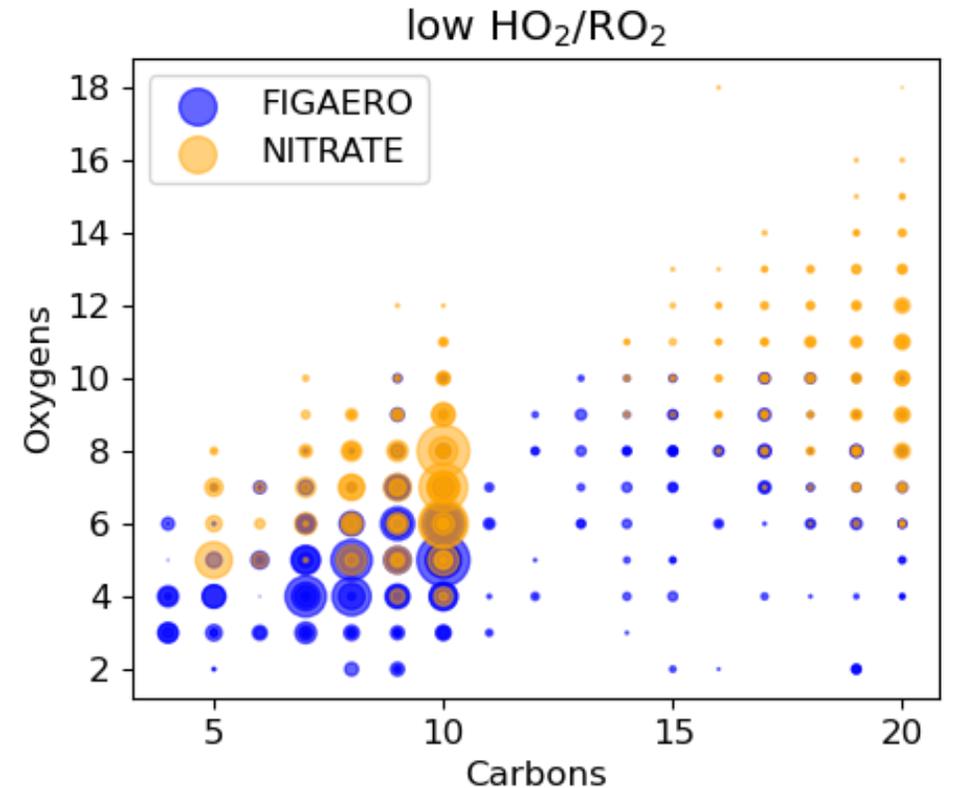


Figure 1: Distribution of α -pinene oxidation products in low HO₂/RO₂ of FIGAERO I⁻ CIMS and NO₃⁻ CIMS arranged by their number of carbons and oxygens. Size scaled by signal intensity.

*Chemical Ionization Mass Spectrometry

Results of α -pinene from low to high HO₂/RO₂ regime

- **Particle phase**

- Effect of high HO₂/RO₂ regime on products' distribution
 - Monomers C₁₀
 - Accretion products C_{17,18,19,20}

- **Particle phase & gas phase**

- Effect on potential SOA: comparison FIGAERO I⁻ CIMS (particle phase) to NO₃⁻ CIMS (gas phase)
- Comparability of the two methods

General effect of high HO_2/RO_2 on products' distribution

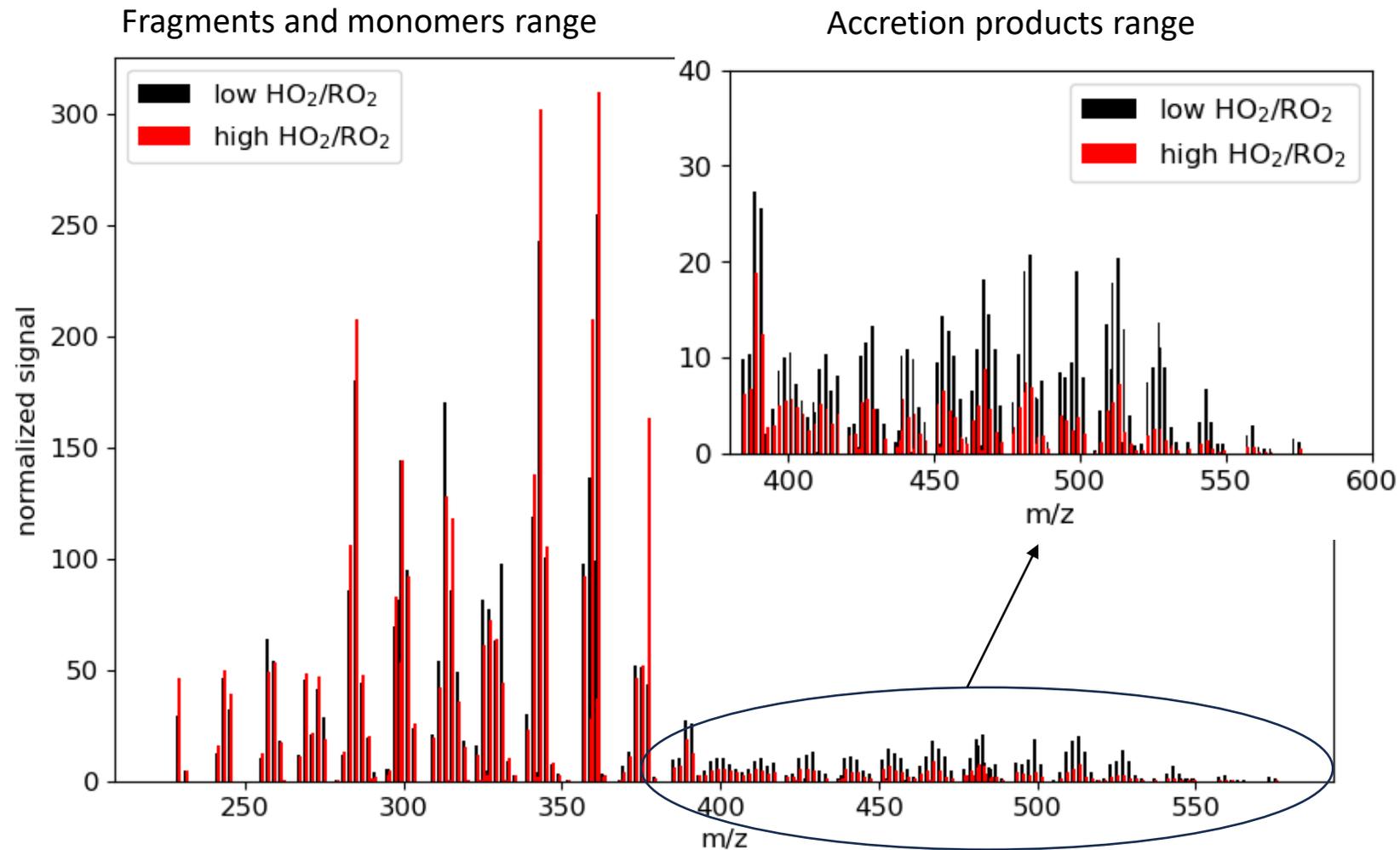


Figure 2: mass spectra of α -pinene oxidation products under low and high HO_2/RO_2 ratio in the particle phase. Zoom into the accretion products range.

General effect on product's distribution

Products' signal in high HO₂/RO₂ as % of low HO₂/RO₂

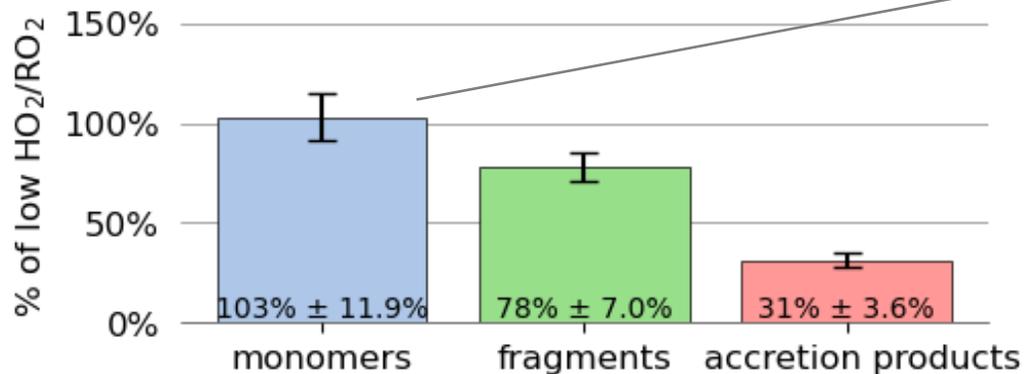
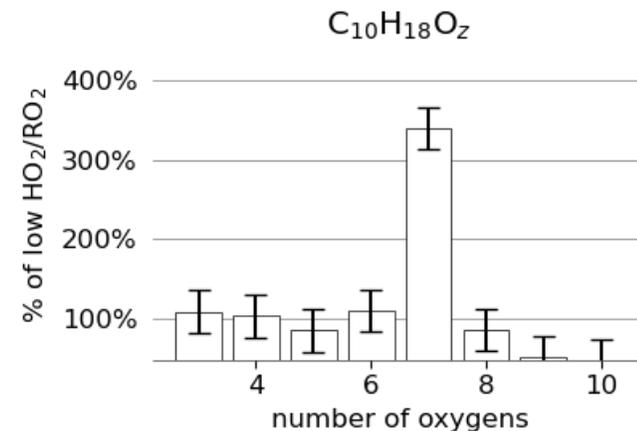
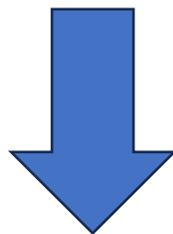
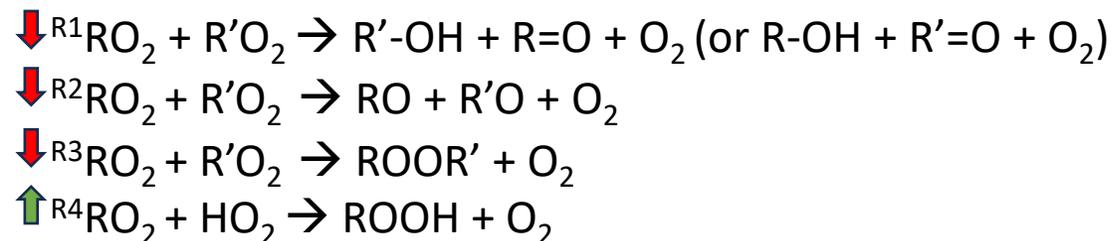


Figure 3: α -pinene oxidation products' signal in high HO₂/RO₂ grouped by their number of carbons. Monomers C=10, fragments 4<C<9, and accretion products 17<C< 20.



- Monomeri: aumentata formazione di idroperossidi^{R4} e ridotta quella di carbonili e alcol^{R1}
- Ridotta frammentazione^{R2} e formazione di prodotti di accrescimento^{R3}



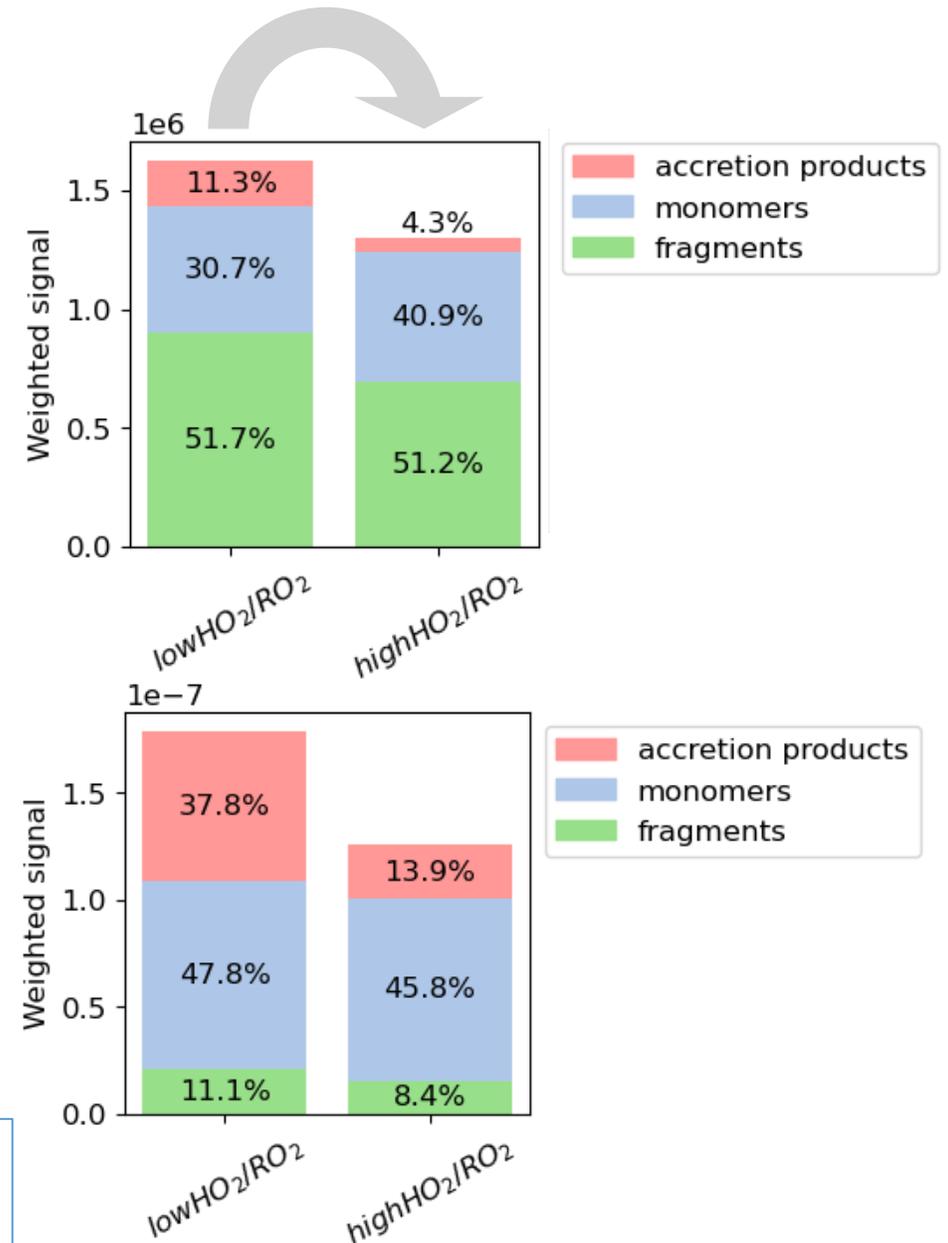
Effetto totale SOA?

Effect of high HO₂/RO₂ on potential SOA

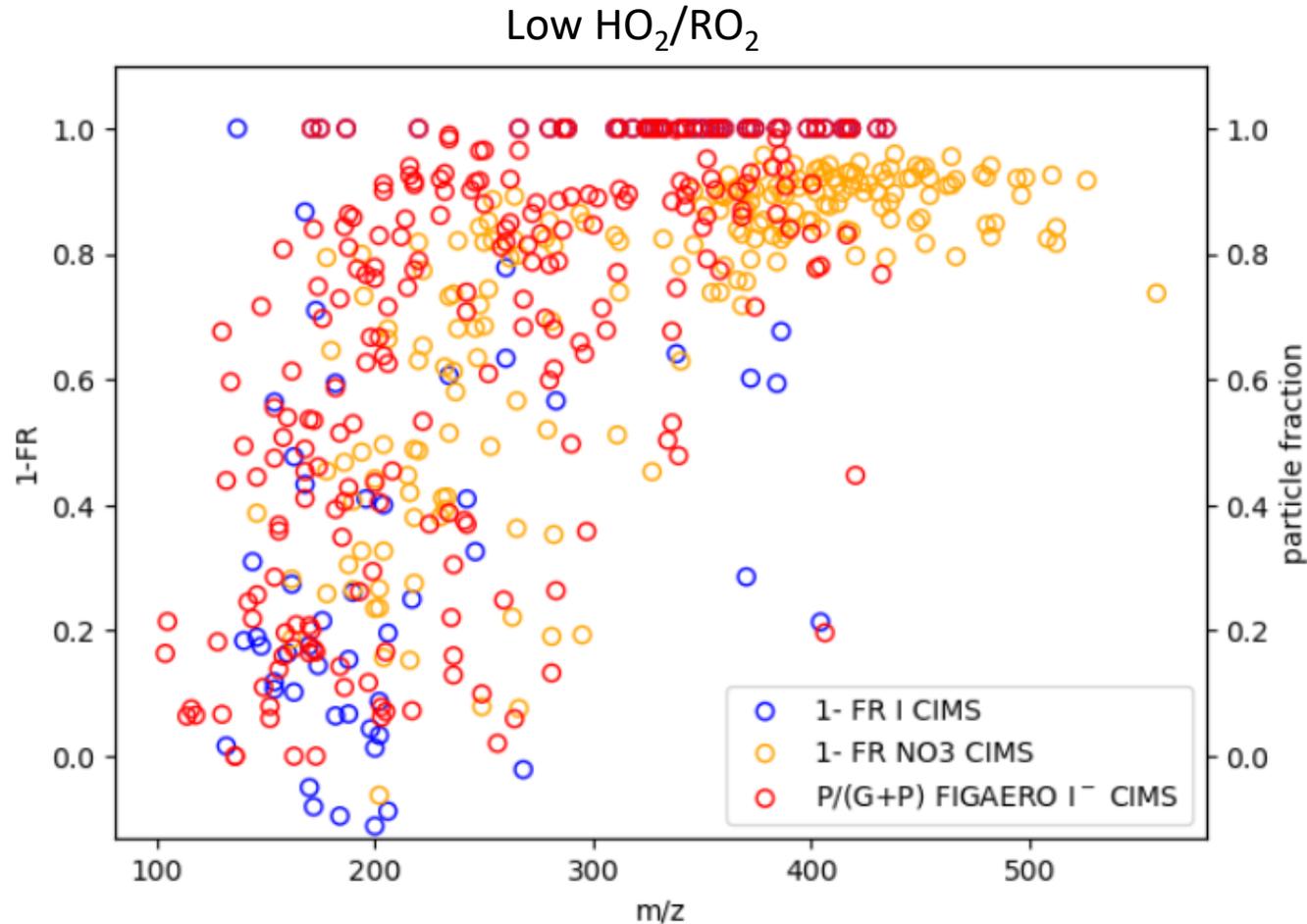
- Particle phase signal (FIGAERO I-CIMS) ridotto del 22% a causa della quasi totale soppressione dei prodotti di accrescimento.
- Particle phase stimata dalla riduzione della gas-phase (NO₃⁻ CIMS) del 28% in presenza dei seeds. Ridotta anch'essa a causa della riduzione dei prodotti accrescimento.



Riduzione dei SOA del 25% con alto HO₂/RO₂ rispetto che con basso HO₂/RO₂



Comparison FIGAERO I⁻ CIMS and NO₃⁻ CIMS condensation



- Fraction remaining (FR): condensazione dei prodotti calcolata dalla riduzione del gas-phase signal quando vengono introdotti i seeds. Questa riduzione dovrebbe tradursi in aumento di particle phase signal.
 - Particle fraction: frazione del particle-phase signal sul segnale totale del composto (gas + particle-phase signal)
- **La riduzione del segnale nella gas-phase per condensazione, corrisponde all'incremento di segnale in particle-phase**

CONCLUSIONE

low HO₂/RO₂ ratio (1:100)  **high HO₂/RO₂ ratio (1:1)**

- La riduzione di RO₂ e l'aumento di HO₂ causano una riduzione della formazione dei prodotti di accrescimento del 70%. Questo porta ad una riduzione dei SOA del 25%.
- I due metodi utilizzati mostrano che la condensazione sui seeds corrisponde alla formazione di particolato e dimostrano l'utilità dell'utilizzo complementare del FIGAERO I-CIMS e NO₃⁻ CIMS.
- Queste osservazioni suggeriscono una sovrastima dei SOA nella maggiorparte degli studi a causa della dominanza di RO₂ e mancanza di HO₂. Le misurazioni in situ e i modelli non riflettono i risultati ottenuti nelle smog chambers, quindi l'utilizzo di queste condizioni piu' simili all'atmosfera puo' aiutare a comprendere meglio i meccanismi di formazione del SOA atmosferico.
- Le stesse condizioni sono state applicate in presenza di diversi livelli di NOx. Stay tuned for updates!

An aerial photograph of a lush, green forest. A dark, winding river or stream flows through the center-left of the image, reflecting the sky. The forest is dense with various shades of green, indicating a healthy ecosystem. The overall scene is serene and natural.

GRAZIE PER L'ATTENZIONE

REFERENCES: Capouet et al., 2008; Ehn et al., 2014; F.D. Lopez-Hilfiker et al., (2013) & (2015); Jokinen et al., 2015; McFiggans et al., (2019); Schervish & Donahue, 2021.